

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-035434

(43)Date of publication of application : 16.02.1988

(51)Int.Cl.

C03C 3/17

C03B 5/16

C03C 4/08

(21)Application number : 61-177325

(71)Applicant : TOSHIBA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1986

(72)Inventor : NAKAMURA FUMIO

(54) NEAR INFRARED ABSORPTION GLASS AND PRODUCTION THEREOF

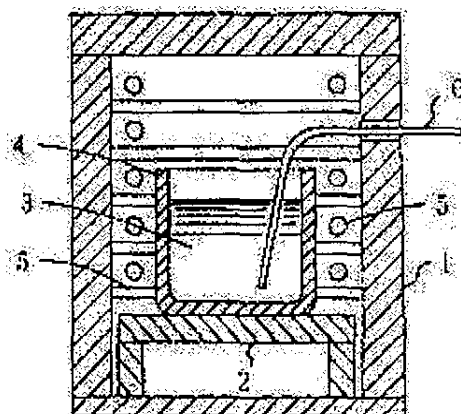
ate

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled glass transmitting short wavelength range of visible light in high efficiency and having high sharp-cut characteristics of near infrared radiation and excellent chemical resistance, by introducing an oxygen-containing dried gas into a specific molten glass.

CONSTITUTION: A quartz crucible 4 placed on a table 2 in a furnace 1 is charged with a batch composition composed of 55W85(wt)% P₂O₅, 5W15% Al₂O₃, 2W15% one or more compounds selected from CaO, MgO, BaO and ZnO, 0.1W8% Li₂O+ Na₂O+K₂O and 0.2W10% CuO and the batch is melted by heating at 1,050W1,450°C with an electric resistance heater 5 attached to the outer circumference of the crucible 4. A

dried gas containing $\geq 15\text{mol}\%$ O₂ and having H₂O content of $\leq 100\text{ppm}$ is introduced through a pipe 6 into the molten glass 3 at a rate of 0.5W1l/min for 30W60min to vitrify the glass composition. A near infrared absorption phosphate glass having H₂O content of $\leq 100\text{ppm}$ and transmitting light of 400nm wavelength or thereabout in high efficiency can be produced by this process.



LEGAL STATUS

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-35434

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月16日

C 03 C 3/17

6674-4G

C 03 B 5/16

7344-4G

C 03 C 4/08

6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 近赤外線吸収ガラスおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭61-177325

⑯ 出 願 昭61(1986)7月28日

⑰ 発 明 者 中 村 文 夫 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社
内

⑱ 出 願 人 東芝硝子株式会社 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5

明 細 書

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は一般のカメラおよびVTRカメラ等の色補正用フィルタガラスに使用される近赤外線吸収ガラスおよびその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、一般のカメラおよびVTRカメラ等の色補正用フィルタガラスに適用されるリン酸塩系近赤外線吸収ガラスは、原料の一部に H_3PO_4 を用いるが、これが溶融過程において分解して $2H_3PO_4 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$ となる。この P_2O_5 はガラス網目を形成し、 H_2O は気体となって外部へ放出されるが、 H_2O の一部はガラス内に残存して含水ガラスとなる。この残存した H_2O はガラス網目を切断し、ガラス構造を弱くして耐水性などの化学的耐久性を低下させる。この化学的耐久性が弱いため、フィルタガラスは使用時間の経過に伴い表面が風化現象を生じ、透過率特性が著しく低下する。

また、 CuO 成分の原料として Cu^{2+} イオンの結

1. 発明の名称

近赤外線吸収ガラスおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 重量百分率で、 P_2O_5 55～85%、 Al_2O_3 5～15%、 CaO 、 MgO 、 BaO 、 ZnO の1種または2種以上の含量2～15%、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の含量0.1～8%、 CuO 0.2～10%を含み、かつ H_2O の含有率が100ppm以下なる近赤外線吸収ガラス。
- (2) 前記組成からなるガラスを溶融する工程において、15モル%以上の酸素を含み、かつ H_2O の含有率100ppm以下なる乾燥気体を溶融ガラス中に導入することを特徴とする近赤外線吸収ガラスの製造方法。
- (3) 前記乾燥気体が不活性の気体である特許請求の範囲第2項記載の近赤外線吸収ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

合状態のものを用いる。ガラスの高温溶融時に Cu^{2+} イオンはエネルギー状態の安定な Cu^+ イオンへ移行しやすくなる。 Cu^{2+} イオンが Cu^+ イオンへ移行すると、ガラスは 400 nm 付近の透過率が低下してしまふ。この対策として原料中に硝酸塩や硫酸塩を導入し、溶融過程で硝酸塩や硫酸塩が分解し、酸素を発生させて酸化雰囲気を作成し、 Cu^{2+} イオンが Cu^+ イオンへ移行するのを防止する。しかし、この方法では硝酸塩や硫酸塩の分解反応が、原料溶融工程におけるバッチフリーの状態までに終了してしまい、ガラスを清澄、均質化する工程では酸素の放出がなくなり、 Cu^{2+} イオンの一部が Cu^+ イオンへ移行し、可視光の短波長側の透過率が低下する。

(発明が解決しようとする課題点)

本発明は上記事情を考慮してなされたもので、400 nm 付近の波長域を効率よく透過し、近赤外線シャープカット特性が良好で、かつすぐれた化学的耐久性を有する近赤外線吸収ガラスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

を説明する。

P_2O_5 はガラス網目を構成する主成分であるが 55% 未満では波長 400 nm 付近の透過率が低下し、85% を超えると化学的耐久性が低下する。

Al_2O_3 はガラスの化学的耐久性を向上させるための不可欠の成分であるが、5% 未満では化学的耐久性が劣化し、15% を超えると紫外域の透過率が低下し、かつガラスの溶融性が悪化する。

CaO , MgO , BaO , ZnO はその 1 種または 2 種以上の合計が、2% 未満では化学的耐久性が低下し、かつ成形性がわるくなり、15% を超えると CuO 成分による赤外線シャープカット性能を阻害する。 Li_2O , Na_2O , K_2O はその合計が 8% を超えると化学的耐久性が著しく低下する。

CuO は着色剤として添加され近赤外線シャープカットのための必須成分であるが、0.2% 未満では近赤外線の十分な吸収効果が得られず、10% を超えるとガラスの安定性が低下し失透現象をおこす。

本発明のガラスは 1050 ~ 1450 °C の温度

(発明の構成)

(課題点を解決するための手段)

本発明は上記の目的を達成するために、ガラス溶融工程において酸素を含む乾燥気体を溶融ガラス中に導入することにより、ガラス中の H_2O 含有率を 100 ppm 以下に制限し、かつ Cu^{2+} イオンを安定化したものである。すなわち、重量百分率で P_2O_5 55 ~ 85%、 Al_2O_3 5 ~ 15%、 CaO , MgO , BaO , ZnO の 1 種または 2 種以上の合計 2 ~ 15%、 Li_2O , Na_2O , K_2O の合計 0.1 ~ 8%、 CuO 0.2 ~ 10% を含み、かつ H_2O の含有率が 100 ppm 以下なる近赤外線吸収ガラスである。また前記組成からなるガラスを溶融する工程において、15 モル% 以上の酸素を含み、かつ、 H_2O の含有率が 100 ppm 以下なる乾燥気体を溶融ガラス中に導入することを特徴とする近赤外線吸収ガラスの製造方法である。前記乾燥気体は誘爆性・有毒性の気体を除けば特に限定されないが一般に不活性の気体が適当している。

本発明のガラス組成を前記範囲に限定した理由

で溶融するが、1050 °C 以下ではガラスの粘度が高く十分な溶融、脱泡が行なわれず、1450 °C を超えるとガラスの各成分が揮発しやすくなりガラスが不均質となる。溶融時に溶融ガラスに導入する乾燥気体の酸素含有率が 15 モル% 未満では、十分な酸化雰囲気を提供することができない。

(作用)

ガラス溶融工程において、酸素を 15 モル% 以上含み、かつ H_2O の含有率が 100 ppm 以下なる乾燥気体を溶融ガラス中に導入することにより、溶融ガラス中に入った酸素によって Cu^{2+} イオンが Cu^+ イオンへ移行することなく安定し、近赤外線シャープカット特性と可視域の短波長側の透過率が向上する。さらに、溶融ガラス中に溶存している H_2O が排出され、ガラス構造内に取り込まれる H_2O が減少して化学的耐久性が向上する。

(実施例)

本発明の実施例について、図面に示すガラス溶融装置を参照して説明する。

炉体(1)内の基台(2)上には溶融ガラス(3)を収容す

る石英るつぼ(4)が設置され、石英るつぼ(4)の外周には加熱用電気抵抗ヒータ(5)が配設されている。炉体(1)の側壁を貫通して石英るつぼ(4)内の溶融ガラス(3)に挿入された石英ガラス製導管(6)は、炉外側において酸素と窒素との混合気体供給装置(図示しない)に連結されている。このように構成されたガラス溶融装置において、重量百分率で P_2O_5 60~80%、 Al_2O_3 11~15%、 $CaO+MgO$ 1~10%、 BaO 0~5%、 ZnO 0~2%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0.5~7%、 CuO 0.5~8%の組成となるように割合されたバッチを石英るつぼ(4)に収容し、電気抵抗ヒータ(5)に通電して加熱し、1350℃または1400℃の温度で5時間溶融する。この溶融開始2時間後に酸素を20~40モル%含有した窒素との混合気体を、供給装置から導管(6)を介して溶融ガラス(3)中に、毎分0.5ℓの速度で1時間または毎分1ℓの速度で、30分間導入する。 H_2O を含まない気体を得るために、液化酸素および液化窒素から生成された気体を使用し、混合気体の H_2O 含有率は100ppm

以下に調整する。

このようにして得られた本発明ガラスを次表に示す。表中、ガラス組成は重量百分率で示し、耐水性は日本光学硝子工業会法によって示す。また700nmの透過率は肉厚1mmのガラス試料を用いて測定し、 H_2O の含有率は赤外分光透過率にて-OH基の吸収量から求めた。

表

項目		ガラス組成				
		1	2	3	4	従来例
ガラス組成(%)	P_2O_5	60	75	80	70	85
	Al_2O_3	15	13	11	13	4
	$CaO+MgO$	10	3	1	10	6
	BaO	-	4	5	-	1
	ZnO	-	2	2	-	-
	$Li_2O+Na_2O+K_2O$	7	1	0.5	5	2
		CuO	8	2	0.5	2
溶融温度(℃)		1400	1400	1350	1400	1400
溶融時間(hr)		5	5	5	5	5
気体導入	酸素含有率(モル%)	30	20	40	30	-
	導入速度(ℓ/min)	0.5	1	0.5	0.5	-
	導入時間(hr)	1	0.5	1	1	-
耐水性(%)		0	0	0	0	0.07
700nm透過率(%)		0	1	4	2	8
H_2O 含有率(ppm)		10	10	80	10	500

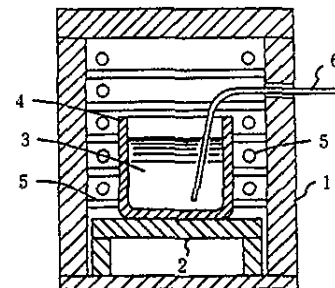
〔発明の効果〕

以上のように本発明は、所定の組成を有するガラスを溶融する工程において、酸素を15モル%以上含み、かつ H_2O の含有率が100ppm以下なる乾燥気体を溶融ガラス中に導入することによりガラス中の H_2O の含有率100ppm以下に制限し、かつ Cu^{2+} イオンを安定化したリン酸塩系近赤外線吸収ガラスおよびその製造方法であり、可視線の短波長域を効率よく透過し、近赤外線のシャープカット特性を向上させ、かつすぐれた化学的耐久性を有するガラスが得られるものである。

4. 簡単な図面の説明

図面は本発明に係るガラス溶融装置の例を示す断面図である。

- 3 溶融ガラス 4 石英るつぼ
6 導管



- 1: 炉体
2: 基台
3: 溶融ガラス
4: 石英るつぼ
5: 電気抵抗ヒータ
6: 導管